

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-021935

(43)Date of publication of application : 23.01.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/86

H01M 4/88

H01M 4/90

H01M 8/02

H01M 8/12

(21)Application number : 08-194125

(71)Applicant : TOTO LTD

(22)Date of filing : 05.07.1996

(72)Inventor : UENO AKIRA
AIZAWA MASANOBU

(54) SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid electrolyte fuel cell where the structure of an air electrode and a solid electrolytic film is improved and the cell output density and the yield at manufacture are improved.

SOLUTION: In a solid electrolyte fuel cell, an air electrode, mixed layer, and solid electrolytic film are laminated in this order as follows. The air electrode is 28-40% in porosity, and 5-11 μ m in cavity diameter, and 70S/cm or over in conductivity, and 1.0-12.0m²/hr.atm in gas generation coefficient, and 2.5kgf/mm² or over in strength, and the mixed layer is 5-20% in porosity, and 0.5-3.0 μ m in gas cavity diameter, and 10S/cm² or over in surface conductivity, and the total thickness of the air electrode and the mixed layer is 1.0-3.0mm, and the thickness of the mixed layer is 0.5-5.0% of that total thickness.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-21935

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/86		H 0 1 M	4/86 U
	4/88			4/88 T
	4/90			4/90 X
	8/02			8/02 E
	8/12			8/12
審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 10 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-194125

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月5日

(71) 出願人 000010087

東陶機器株式会社

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

(72) 発明者 上野 晃

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

(72) 発明者 相沢 正信

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡部 温

(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 空気極と固体電解質膜の構造が改良され、セル出力密度及び製造時の歩留りの向上した固体電解質型燃料電池を提供する。

【解決手段】 本発明の固体電解質型燃料電池は、以下の空気極、混合層及び固体電解質膜が、この順に積層されている；空気極は、気孔率が28～40%であり、気孔径が5～11 μ mであり、導電率が70S/cm以上であり、ガス透過係数が1.0～12.0m²/hr·atmであり、強度が2.5kgf/mm²以上であり；混合層は、気孔率が5～20%であり、気孔径が0.5～3.0 μ mであり、界面導電率が10S/cm²以上であり；空気極と混合層の合計厚さが1.0～3.0mmであり；混合層の厚さが該合計厚さの0.5～5.0%である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 空気極、空気極材料と固体電解質の混合物からなる混合層、並びに、固体電解質膜がこの順に積層させている層構造を有する固体電解質型燃料電池であって：上記空気極の導電率が70S/cm以上であることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項2】 上記混合層の界面導電率が10S/cm²以上である請求項1記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項3】 上記空気極のガス透過係数が1.0～12.0m²/hr·atmであり、強度が2.5kgf/mm²以上である請求項1又は2記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項4】 上記空気極の気孔率が28～40%である請求項3記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項5】 上記空気極の気孔径が5～11μmである請求項3記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項6】 上記混合層の気孔率が5～20%、気孔径が0.5～3.0μmである請求項1又は2記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項7】 上記空気極と混合層の合計厚さが1.0～3.0mmであり：該混合層の厚さが該合計厚さの0.5～5.0%である請求項1～6いずれか1項記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項8】 空気極、空気極材料と固体電解質の混合物からなる混合層、並びに、固体電解質膜がこの順に積層させている層構造を有する固体電解質型燃料電池であって：空気極は、気孔率が28～40%であり、気孔径が5～11μmであり、導電率が70S/cm以上であり、ガス透過係数が1.0～12.0m²/hr·atmであり、混合層は、気孔率が5～20%であり、気孔径が0.5～3.0μmであり、界面導電率が10S/cm²以上であり；空気極と混合層の合計厚さが1.0～3.0mmであり；混合層の厚さが該合計厚さの0.5～5.0%であることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項9】 上記混合層が、空気極組成と固体電解質組成の混合水溶液から共沈法により作製した粉体の焼結層である請求項1～8いずれか1項記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項10】 上記空気極がストロンチウムドープランタンマンガンナイト(LSM)又はカルシウムドープランタンマンガンナイト(LCM)からなり、上記固体電解質膜がイットリア安定化ジルコニア(YSZ)からなり、上記混合層が両者の混合物からなる請求項1～9いずれか1項記載の固体電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、空気極と固体電解質膜の構造に特徴を有する固体電解質型燃料電池に関する。特に、自己支持型（空気極が支持体を兼ねる）とし

て適当な空気極を有し、高い発電性能を有する固体電解質型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】円筒型セルタイプの固体電解質型燃料電池（以下T-SOFCとも言う）の空気極を例にとって従来技術を説明する。T-SOFCは、特公平1-59705等の開示されている固体電解質型燃料電池（以下SOFCとも言う）の一種である。T-SOFCは、多孔質支持管-空気極-固体電解質-燃料電極-インターコネクターで構成される円筒型セルを有する。空気極側に酸素（空気）を流し、燃料電極側にガス燃料（H₂、CO等）を流してやると、このセル内でO²⁻イオンが移動して化学的燃焼が起り、空気極と燃料電極の間に電位が生じ発電が行われる。なお、空気極が支持管を兼用する形式のものもある。T-SOFCの実証試験は、1993年段階で25kw級のもの（セル有効長50cm、セル数1152本）までが進行中である。

【0003】現状の代表的なT-SOFCの構成材料、厚さ及び製造方法は以下のとおりである（Proc. of the 3rd Int. Symp. on SOFC, 1993）。

支持管：ZrO₂ (CaO)、厚さ1.2mm、押し出し
空気極：La(Sr)MnO₃、厚さ1.4mm、スラリーコート

固体電解質：ZrO₂ (Y₂O₃)、厚さ40μm、EVD

インターコネクター：LaCr(Mg)O₃、厚さ40μm、EVD

燃料電極：Ni-ZrO₂ (Y₂O₃)、厚さ100μm、スラリーコート-EVD

【0004】T-SOFCの空気極（自己支持型）用材料に必要な特性は以下の諸特性である。

① 1000℃（SOFC作動温度）、酸化性雰囲気下で化学的に安定であること。

② 通気性があること。

③ 導電性（電子導電性）があること。

④ イオン解離触媒作用が高いこと。

⑤ 固体電解質の本命材料と見られているZrO₂との相性が良いこと（熱膨張率が似て、反応性が無い）。

⑥ 薄い（例えば0.3～3.0mm）パイプに成形しうること。

⑦ ある程度強度が高いこと。

⑧ 経済的である。

【0005】このような特性をできるだけ満足するものとして、特公平7-48378には、“SOFC空気極として、第一層と第二層とからなり、第一層の気孔率が25～57%、気孔径が2.5～12μm、比抵抗が0.22Ω·cm以下であり、第二層の気孔率が8～24%、気孔径が0.2～3μm、空気極の厚さに対する第二層の空気極の厚さの比が2～28%であり、空気極の厚さが0.7～3.0mmであり、空気極の材質がマンガ

ン酸ランタン、マンガン酸カルシウム、ニッケル酸ランタン、コバルト酸ランタン、クロム酸ランタンからなる群より選ばれたペロプスカイト構造体を採用すること”を提案している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記特性値範囲のうち、気孔率を40%以上にすると強度が著しく低下しセルの信頼性が低減し、気孔率を28%以下、気孔径を5.0 μm 以下にするとガス透過性が著しく低下しセル性能が低下することが、本発明者らの検討により明らかになった。

【0007】本発明は、空気極と固体電解質膜の構造が改良された、セル出力密度及び製造時の歩留りの向上した固体電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明では以下の着眼点から課題の解決を図った。

- ① 空気極（セル支持構造を兼ねうる）の気孔率、気孔径、強度及びガス透過係数について、通気性と強度のバランスを取るために、それぞれ最適な範囲を究明した。
- ② 空気極と固体電解質膜間の境界層である混合層については、その要求される電気抵抗特性を、導電率ではなく、界面導電率で規定した。また、空気極、固体電解質及び空気（酸化剤）の三相界面の存在密度を確保しつつ、かつ空気の流動抵抗を少なくする観点から、その気孔径と通気性との関係を究明した。

【0009】すなわち、本発明の固体電解質型燃料電池は、空気極、空気極材料と固体電解質の混合物からなる混合層、並びに、固体電解質膜がこの順に積層させている層構造を有する固体電解質型燃料電池であって：上記空気極の導電率が70S/cm以上であることを特徴とする。空気極の導電率が70S/cm以上とされるのは、セルの最大出力密度0.1W/cm²以上を確保するためである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の固体電解質型燃料電池においては、セル出力密度確保のために、上記混合層の界面導電率が10S/cm²以上であることが好ましい。また、セル出力密度確保のために、空気極のガス透過係数が1.0~12.0m²/hr·atmであることが好ましい。また、空気極の強度が2.5kgf/mm²以上であることが好ましい。自己支持体としての強度を確保するためである。

【0011】本発明の固体電解質型燃料電池においては、空気極の気孔率が28~40%であることが好ましい。気孔率が28%未満では、ガス透過係数が低下するため、一定のセル性能（0.1W/cm²以上）が確保しにくくなるからであり、気孔率が40%越えでは導電率が低下して同じくセル性能が確保しにくくなるからである。

【0012】本発明の固体電解質型燃料電池においては、空気極の気孔径が5~11 μm であることが好ましい。気孔径が5 μm 未満では、ガス透過係数が低下するため、一定のセル性能（0.1W/cm²以上）が確保しにくくなるからであり、気孔径が11 μm 越えでは、強度が2.5kgf/mm²未満となり、自己支持体（空気極自体がセルの強度部材の役割を果たす）としては不適となる（例えば、セル製作工程中の破損確率が高くなる）からである。

【0013】本発明の固体電解質型燃料電池においては、混合層の気孔率が5~20%、気孔径が0.5~3.0 μm であることが好ましい。気孔率が5%未満では、三相界面近傍のガス拡散に起因する抵抗が増加することとなり、気孔率が20%越えでは三相界面が減少し界面導電率が低下することとなるからである。また、混合層の気孔径が0.5~3.0 μm とされるのは、セルの最大出力密度を確保するためであり、気孔径が0.5 μm 未満では、ガス拡散に起因する抵抗が増加することとなり、気孔径が3.0 μm を越えると三相界面が減少し、界面導電率が低下することとなるからである。

【0014】本発明の固体電解質型燃料電池においては、空気極と混合層の合計厚さが1.0~3.0mmであり：該混合層の厚さが該合計厚さの0.5~5.0%であることが好ましい。空気極と混合層の合計厚さが1.0mm未満では、空気極中の円周方向の抵抗が増加するためセル性能を確保しにくく、3.0mm越えではガス透過性が低下して過電圧が高くなるためセル性能を確保しにくいためである。また、混合層の厚さが該合計厚さの0.5%未満では、三相界面が減少し界面導電率が低下するためセル性能を確保しにくく、5.0%越えではガス透過性が低下して過電圧が高くなるためセル性能を確保しにくいためである。

【0015】本発明の固体電解質型燃料電池においては、セルの最大出力密度0.1W/cm²以上を達成するためのひとつの基準となる条件は：空気極は、気孔率が28~40%であり、気孔径が5~11 μm であり、導電率が70S/cm以上であり、ガス透過係数が1.0~12.0m²/hr·atmであり、混合層は、気孔率が5~20%であり、気孔径が0.5~3.0 μm であり、界面導電率が10S/cm²以上であり；空気極と混合層の合計厚さが1.0~3.0mmであり；混合層の厚さが該合計厚さの0.5~5.0%である。

【0016】本発明の固体電解質型燃料電池においては、セルの最大出力密度0.2W/cm²以上を達成するためのひとつの基準となる条件は：空気極は、気孔率が30~39%であり、気孔径が6~10 μm であり、導電率が75S/cm以上であり、ガス透過係数が3.5~11.5m²/hr·atmであり、混合層は、気孔率が6~18%であり、気孔径が0.7~2.7 μm であり、界面導電率が15S/cm²以上であり；空気極と混合層の合計厚

さが1.2~2.8mmであり；混合層の厚さが該合計厚さの1.0~4.5%である。

【0017】本発明の固体電解質型燃料電池においては、セルの最大出力密度 0.3 W/cm^2 以上を達成するためのひとつの基準となる条件は：空気極は、気孔率が32~38%であり、気孔径が $6.5\sim 9.5\text{ }\mu\text{m}$ であり、導電率が 80 S/cm 以上であり、ガス透過係数が $5.0\sim 11.0\text{ m}^2/\text{hr}\cdot\text{atm}$ であり、混合層は、気孔率が7~17%であり、気孔径が $1.0\sim 2.2\text{ }\mu\text{m}$ であり、界面導電率が 20 S/cm^2 以上であり；空気極と混合層の合計厚さが1.3~2.6mmであり；混合層の厚さが該合計厚さの1.2~3.5%である。

【0018】本発明の固体電解質型燃料電池においては、セルの最大出力密度 0.4 W/cm^2 以上を達成するためのひとつの基準となる条件は：空気極は、気孔率が33~37%であり、気孔径が $7.0\sim 9.0\text{ }\mu\text{m}$ であり、導電率が 90 S/cm 以上であり、ガス透過係数が $6\sim 10\text{ m}^2/\text{hr}\cdot\text{atm}$ であり、混合層は、気孔率が8~15%であり、気孔径が $1.2\sim 1.8\text{ }\mu\text{m}$ であり、界面導電率が 40 S/cm^2 以上であり；空気極と混合層の合計厚さが1.5~2.2mmであり；混合層の厚さが該合計厚さの1.4~2.5%である。

【0019】本発明においては、上記混合層が、空気極組成と固体電解質組成の混合水溶液から共沈法により作製した粉体の焼結層であることが好ましい。一般に共沈粉は組成と組織が均一で、気相-空気極物質-固体電解質の三相界面の分布が適正にできる、空気極と固体電解質膜との間のセル抵抗を大幅に低減できる場合が多い。

【0020】本発明においては、上記空気極がストロンチウムドープランタンマンガンナイト (LSM) 又はカルシウムドープマンガンナイト (LCM) からなり、上記固体電解質膜がイットリア安定化ジルコニア (YSZ) からなり、上記混合層が両者の混合物からなる固体電解質型燃料電池とすることができる。ここで、本発明の導電性セラミックスは、 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_z\text{MnO}_3$ 、 $0.22\leq x\leq 0.28$ 、 $0.96\leq z<1.0$ の組成を有することが好ましい。さらに、 x 、 z の範囲は、より好ましくは、 $0.24\leq x\leq 0.26$ 、 $0.97\leq z\leq 0.99$ である。この範囲で、前述の要求特性がいずれも良好だからである。 $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)_z\text{MnO}_3$ の場合は、 $0.1\leq x\leq 0.5$ 、 $0.96\leq z<1.0$ の組成を有することが好ましい。さらに、 x 、 z の範囲は、より好ましくは、 $0.2\leq x\leq 0.4$ 、 $0.97\leq z\leq 0.99$ である。この範囲で、前述の要求特性がいずれも良好だからである。一方、 YSZ の Y_2O_3 の含有率は、8~12mol%が好ましい。

【0021】

【実施例】

試験の概要

以下の4種類の試験を行い、空気極周りの構造について

最適の特性値範囲を解明した。

(1) 空気極のガス透過係数、導電率と発電性能の関係：発電性能を上げるためには、ガス透過係数及び導電率の双方共に高いことが望ましい。しかし、両者は基本的には相反する特性であるので、両者のバランスをとることが必要となる。本試験では、両者のバランスの良い範囲を究明した。

【0022】具体的には、ガス透過係数が $0.5\sim 15.0\text{ m}^2/\text{hr}\cdot\text{atm}$ 、導電率が $40\sim 120\text{ S/cm}$ の範囲の SOFC 空気極(支持体兼)を押し出し成形法で成形、焼成することで作製した。ガス透過性、導電率の制御は原料粉の粒径と、焼成温度を変化させることで行った。空気極支持体上にインターコネクターをスラリーコート法で製膜、焼成し、共沈法による粉体を用いて混合層をスラリーコート法で製膜した後 YSZ 膜をスラリーコート法で製膜、焼成した。さらに燃料極をスラリーコート法で製膜、焼成して評価用セルを作製し、発電評価を行った。効率の良い運転をするためには少なくとも最大出力密度が 0.1 W/cm^2 以上であることが望ましい。ガス透過係数が $1.0\text{ m}^2/\text{hr}\cdot\text{atm}$ 未満、 $12\text{ m}^2/\text{hr}\cdot\text{atm}$ よりも大きい場合、導電率が 70 S/cm 未満の場合に最大出力密度が 0.1 W/cm^2 未満となった。

【0023】(2) 空気極の強度と製造工程中のセル破損確率(逆歩留り)との関係：空気極自己支持型のセルにおいては、空気極がセルの形態を維持する構造体としての役割を果たす。そして、セルの製造工程(固体電解質膜や燃料電極等の焼成工程)中において、この構造体としての空気極に最大のロードがかかる。その際空気極の強度が弱いと、セルが破損(クラック、折れ)が生じる。ここでは、後述するテストセルを合計300本、空気極強度 $0.2\sim 3.2\text{ kgf/mm}^2$ の範囲で製造試験を行った。その結果、上述のとおり、空気極(支持体)の強度が 2.5 kgf/mm^2 以上であると、セル作製工程中の破損確率を5%以下に抑えることができることが判明した。

【0024】(3) 空気極の気孔率、気孔径とガス透過係数、導電率及び強度の関係：これらの間には、一般に以下の関係がある。

気孔径大→気孔率大、ガス透過係数大、強度小

気孔率大→ガス透過係数大、導電率小、強度小

したがって、ガス透過係数と導電率及び強度を適当な範囲に入れるためには、空気極の気孔径及び気孔率をある範囲にコントロールする必要がある。ここでは、平均気孔径 $3.5\sim 13.5\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔率24~45%の範囲で試験を行った。その結果、導電率が 70 S/cm 以上であるために、気孔率は40%以下である必要があることが判明した。ガス透過係数が $1.0\text{ m}^2/\text{hr}\cdot\text{atm}$ 以上であるために、気孔率は28%以上、気孔径は $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが必要であることが判明した。支持体強度が 2.5 kgf/mm^2 以上であるために気孔径は $11\text{ }\mu\text{m}$ 以下である

必要があることが判明した。

【0025】(4) 混合層とセル発電性能との関係：以下の試験セルを作製し、その発電性能を測定した。

(A) 混合層のないセル

(B) 混合層が空気極と同組成であるが、構造（結晶、空孔）が微細（原料粉末粒径 $3\mu\text{m}$ ）なセル

(C) 混合層が、空気極(LSM)とYSZとの固相混合粉を原料として製膜されているセル（仮焼温度 $1,350^\circ\text{C}$ ）

(D) 混合層が、空気極(LSM)とYSZとの固相混合粉を原料として製膜されているセル（仮焼温度 900°C ）

(E) 混合層が、空気極(LSM)とYSZとの共沈粉を原料として製膜されているセル

その結果、最大出力密度が $0.1\text{W}/\text{cm}^2$ 以上であるために、界面導電率が $10\text{S}/\text{cm}$ 以上、混合層の気孔率が $5\sim 20\%$ 、気孔径が $0.5\sim 3.0\mu\text{m}$ の範囲であることが必要であることが判明した。

【0026】試験セルの作製方法及び試験方法

(1) 空気極原料粉：液相混合法により作製した(La_{0.75} Sr_{0.25})_{0.99} MnO₃粉（以下単にLSM粉という）を以下の6種の平均粒径に粉碎・分級した。それらを以下の比率で混合した。

粗粉： $5\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ 、 $40\mu\text{m}$

微粉： $0.5\mu\text{m}$

微粉添加量： 0 、 5 、 $10\text{wt}\%$

混合層関係及び空気極（支持体）強度関係の試験では、空気極粗粉は $20\mu\text{m}$ のもののみを用いた。

【0027】(2) 押し出し用コンパウンド作製：上記LSM粉 100 重量部（以下同じ）に有機バインダ 10 部、グリセリン 3 部、水 10 部を添加・混練して押し出し用コンパウンドを得た。

(3) 押し出し成形：押し出し圧力 $30\text{kgf}/\text{cm}^2$ で上記コンパウンドを押し出しグリーンパイプを得た。

(4) 乾燥・脱脂：熱風循環乾燥機中にグリーンパイプを置いて、一回目 $40^\circ\text{C}\times 24\text{hr}$ 、二回目 $175^\circ\text{C}\times 24\text{hr}$ で乾燥・脱脂を行った。

【0028】(5) 空気極焼成：ガス炉（酸化雰囲気、酸素分圧 $2\times 10^{-3}\text{atm}$ ）を用いて、乾燥・脱脂後のグリーンパイプを焼成した。焼成条件は、空気極特性関係の試験では $1,350\sim 1,450^\circ\text{C}\times 10\text{hr}$ 、混合層特性関係の試験では $1,450^\circ\text{C}\times 10\text{hr}$ 、空気極強度の試験では $1,250\sim 1,450^\circ\text{C}\times 10\text{hr}$ とした。なお、焼成中は、試料（セル）の周囲をマッフルで密閉状態となるように柵組みした。これは、焼成中にMn成分の飛散を防止するためである。このような密閉焼成を行わなかった場合、空気極（支持体）の強度が $50\sim 70\%$ に低下する。このような試料をSEM/EDXで観察すると、試料表面のMn成分が理論値の 60% 程度に

低下していることが判明した。

【0029】(6) 空気極焼成後寸法：空気極特性関係、及び、混合層特性関係の試験では、空気極パイプの寸法は、焼成後の段階で外径 $16\text{mm}\times$ 厚さ $1.7\text{mm}\times$ 長さ 200mm のものを用いた。空気極強度試験についてのみは、外径 $20\text{mm}\times$ 厚さ $3.0\text{mm}\times$ 長さ 200mm のものを用いた。いずれも一端封止形状とした。なお、後者を大径・厚肉にしたのは、3点曲げ試験用のテストピース巾 $4.0\text{mm}\times$ 厚さ 2.5mm 、長さ 40mm を切り出す必要があったからである。

【0030】(7) 空気極ガス透過性評価：上記寸法の空気極（支持体）パイプに、 N_2 ガスの $0.1\text{kgf}/\text{cm}^2$ 差圧をかけガス透過量を測定した。

(8) 空気極導電率評価：上記空気極パイプ（長さ 50mm ）を切り出して、その導電率を、大気雰囲気、 $1,000^\circ\text{C}$ で、4端子法により測定した。

(9) 空気極強度評価：上記テストピースを用いて、室温で（但し、大気中 $1,000^\circ\text{C}$ でも強度は低下しない）3点曲げ試験を行った。

【0031】(10) インターコネクター製膜：上記空気極パイプ外周に、巾 $7.0\text{mm}\times$ 長さ $50\text{mm}\times$ 厚さ $50\mu\text{m}$ （軸方向、直線状）のインターコネクター膜をスラリーコートにより製膜した。用いた材料は、La_{0.75}Ca_{0.25}CrO₃で、焼成温度は $1,400^\circ\text{C}\times 2\text{hr}$ とした。

【0032】(11) 混合層製膜：以下のように

(B)、(C)、(D)、(E)のタイプ（上述）について、混合層を製膜した。なお、空気極特性及び強度関係試験においては、以下のDタイプ（共沈粉）のみを用いた。混合層製膜時には、インターコネクター上にはマスキングをしておいた。

(B) 空気極と同じ組成の粒径 $3\mu\text{m}$ のLSM粉 100 部に、有機バインダー（エチルセルロース） 4.4 部、エチルアルコールを 367 部、 α -テルピネオールを 121 部、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステルを 3.8 部、ソルビタンセスキオレート 3.8 部混合し、製膜用スラリーを得た。これをディップ法により空気極上にコートし、 $1,500^\circ\text{C}$ 、 5hr で焼成した。

【0033】(C)、(D) 粒径 $0.5\mu\text{m}$ のLSM粉及び粒径 $0.3\mu\text{m}$ の $8\text{mol}\%$ YSZ粉をボールミルを用いて固相混合して原料粉末を得た。この原料粉末を用いて、その後は(B)と同様に製膜した。

(E) $8\text{mol}\%$ YSZとLSM（同上組成）との共沈粉（酸化物換算重量混合比 $50:50$ ）を、特願平7-273739号（本願と同一出願人）に記載したのと同様の方法で作製した。この共沈粉を用いて、その後は

(B)と同様に製膜した。

【0034】(12) 固体電解質膜製膜：粒径 $0.3\mu\text{m}$ の $8\text{mol}\%$ YSZ 100 部に、有機バインダー（エチルセルロース） 4.4 部、表面活性剤 3.8 部、エチルア

ルコール367部、 α -テルピネオール121部、ソルビタンセスキオレート3.8部を混合してスラリーを得た。このスラリーを、ディップ法により混合層又は空気極上にコートし、1,500℃、5hrで焼成した。焼成後の固体電解質膜の厚さは20 μ mであった。

【0035】燃料電極製膜：共沈法により得たNiO/YSZ粉(Ni還元後重量比60:40)100部に有機溶媒(エタノール、キシレン)250部、有機バインダー(エチルセルロース)10部、表面活性剤(消泡剤)3部、解膠剤3部を混合してスラリーを得た。このスラリーを、ディップ法により固体電解質膜上にコートし、1,400℃、2hrで焼成した。焼成後の燃料電極の厚さは100 μ mであった。次に、3% H_2 、97% N_2 雰囲気、1,000℃で燃料電極を還元処理した。

【0036】発電性能評価：上述のようにして作製したセル(空気極外径13mmのもの)を用いて、酸化剤として空気、燃料として $H_2 + 11\% H_2O$ を使用し、燃料利用率80%で発電性能評価運転を行って最大出力密度を測定した。

【0037】試験結果

(1) 空気極ガス透過係数と最大出力密度との関係：図1は、空気極のガス透過係数と最大出力密度との関係を示すグラフである。ガス透過係数が低い段階では、ガス透過係数が増えるにつれて最大出力密度が上がる。しかし、ガス透過係数ほぼ8 $m^2/hr \cdot atm$ 以上では空気極の導電率が下がる影響で、最大出力密度は低下する。ガス透過係数0.5~14 $m^2/hr \cdot atm$ の範囲で調べたところ、最大出力密度が0.1 W/cm^2 であるためには、ガス透過係数が1~12 $m^2/hr \cdot atm$ の範囲が適当であった。特に最大出力密度が高い(ほぼ0.4 W/cm^2 以上)のは、ガス透過係数6~10 $m^2/hr \cdot atm$ の範囲であった。

【0038】(2) 空気極導電率と最大出力密度との関係：図2は、空気極の導電率と最大出力密度との関係を示すグラフである。導電率は、高いほうが最大出力密度が大となるが、一方、導電率の高いものはガス透過係数が低くなるため、導電率100S/cm以上は、最大出力密度が落ちている。導電率55~110S/cmの範囲で調べたところ、最大出力密度が0.1 W/cm^2 であるためには、導電率が70S/cm以上の範囲が適当であった。特に最大出力密度が高い(ほぼ0.4 W/cm^2 以上)のは、導電率90~110S/cmの範囲であった。

【0039】(3) 空気極(支持体)強度とセル作製工程破損確率との関係：図3は、空気極(支持体)強度とセル作製工程破損確率との関係を示すグラフである。破損確率は空気極強度と明確な逆相関を有する。空気極強度2.5 kgf/mm^2 以上で、破損確率を5%以下とすることができた。

【0040】(4) 空気極の気孔率とガス透過係数との関係：図4は、空気極の気孔率とガス透過係数との関係を示すグラフである。ガス透過係数は、気孔率が高くな

るに従いほぼ直線的に高くなる。ガス透過係数を1~12 $m^2/hr \cdot atm$ とするためには、気孔率を28~40%とすることがある。ガス透過係数6~10 $m^2/hr \cdot atm$ とするためには、気孔率を33~37%とすることがある。

【0041】(5) 空気極の気孔径とガス透過係数との関係：図5は、空気極の気孔径とガス透過係数との関係を示すグラフである。ガス透過係数は、気孔径が高くなるに従いほぼ直線的に高くなる。ガス透過係数を1~12 $m^2/hr \cdot atm$ とするためには、気孔径を5~11 μ mとすることがある。ガス透過係数6~10 $m^2/hr \cdot atm$ とするためには、気孔径を7~9 μ mとすることがある。

【0042】(6) 空気極の気孔率と導電率との関係：図6は、空気極の気孔率と導電率との関係を示すグラフである。導電率は、通常気孔率と逆の相関関係を有するが、これが図6にも明確に表れている。導電率を70S/cm以上とするためには、気孔率を40%以下としなければならない。導電率を90~110S/cmとするためには、気孔率を32~37%としなければならない。

【0043】(7) 空気極の気孔径と強度との関係：図7は、空気極の気孔径と強度との関係を示すグラフである。気孔径が大きくなるにしたがって強度が直線的に低下する。強度2.5 kgf/mm^2 以上であるためには気孔径は11 μ m以下でなければならない。

【0044】(8) 混合層の気孔率と最大出力密度との関係：図8は、混合層の気孔率と最大出力密度との関係を示すグラフである。最大出力密度は、混合層の気孔率が低い段階では、気孔率が増えるにつれて最大出力密度が上がる。しかし、気孔率ほぼ10%以上では、混合層の界面導電率が下がる影響で、最大出力密度は低下する。最大出力密度0.1 W/cm^2 以上であるためには、気孔率は5~20%でなければならない。最大出力密度0.4 W/cm^2 以上であるためには、気孔率は、8~15%でなければならない。

【0045】(9) 混合層の気孔径と最大出力密度との関係：図9は、混合層の気孔径と最大出力密度との関係を示すグラフである。最大出力密度は、混合層の気孔径が低い段階では、気孔径が増えるにつれて最大出力密度が上がる。しかし、気孔径ほぼ1.2 μ m以上では、混合層の界面導電率が下がる影響で、最大出力密度は低下する。最大出力密度0.1 W/cm^2 以上であるためには、気孔径は0.5~3.0 μ mでなければならない。最大出力密度0.4 W/cm^2 以上であるためには、気孔径は、1.2~1.8 μ mでなければならない。

【0046】(10) 混合層の界面導電率と最大出力密度との関係：図10は、混合層の界面導電率と最大出力密度との関係を示すグラフである。最大出力密度は、界面導電率が高くなるにつれて上がる。最大出力密度0.1 W/cm^2 以上であるためには、界面導電率は10S/cm²以上でなければならない。最大出力密度0.4以上であるためには、界面導電率は、40S/cm²でなければならない。

ない。なお、グラフ中の黒点で示すデータは、左から右に向かって、上記試験セルA～Eのものである。

【0047】(11) 空気極の厚みと最大出力密度との関係：図11は、空気極の厚み（混合層厚み含む）と最大出力密度との関係を示すグラフである。空気極が薄すぎると電気抵抗（電気がセルの円周を伝わる際の）が高くなって最大出力密度は下がり、空気極が厚すぎるとガス透過性が下がって最大出力密度は下がる。したがって、空気極の厚さには最適な範囲がある。図11にも、これが明確に表れている。最大出力密度0.1 W/cm²以上であるためには、空気極厚みが1.0～3.0 μm でなければならない。最大出力密度0.4 W/cm²以上であるためには、空気極厚みが1.5～2.2 μm でなければならない。

【0048】(12) 混合層の厚み割合と最大出力密度との関係：図12は、混合層の厚み割合と最大出力密度との関係を示すグラフである。混合層が薄すぎると界面導電率が高くなって最大出力密度は下がり、混合層が厚すぎるとガス透過性が下がって最大出力密度は下がる。したがって、混合層の厚さには最適な範囲がある。図12にも、これが明確に表れている。最大出力密度0.1 W/cm²以上であるためには、混合層の厚みの割合（空気極及び混合層の厚みに対する）が0.5～5.0%でなければならない。最大出力密度0.4 W/cm²以上であるためには、混合層の厚みの割合が1.4～2.5%でなければならない。

【0049】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明*

*は、セル出力密度及び製造時の歩留りの向上した固体電解質型燃料電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 空気極のガス透過係数と最大出力密度との関係を示すグラフである。

【図2】 空気極の導電率と最大出力密度との関係を示すグラフである。

【図3】 空気極（支持体）強度とセル作製工程破損確率との関係を示すグラフである。

10 【図4】 空気極の気孔率とガス透過係数との関係を示すグラフである。

【図5】 空気極の気孔径とガス透過係数との関係を示すグラフである。

【図6】 空気極の気孔率と導電率との関係を示すグラフである。

【図7】 空気極の気孔径と強度との関係を示すグラフである。

【図8】 混合層の気孔率と最大出力密度との関係を示すグラフである。

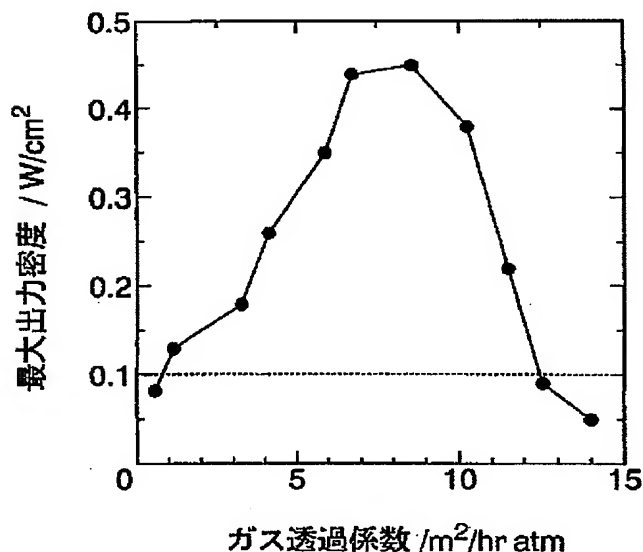
20 【図9】 混合層の気孔径と最大出力密度との関係を示すグラフである。

【図10】 混合層の界面導電率と最大出力密度との関係を示すグラフである。

【図11】 空気極の厚みと最大出力密度との関係を示すグラフである。

【図12】 混合層の厚み割合と最大出力密度との関係を示すグラフである。

【図1】



【図2】

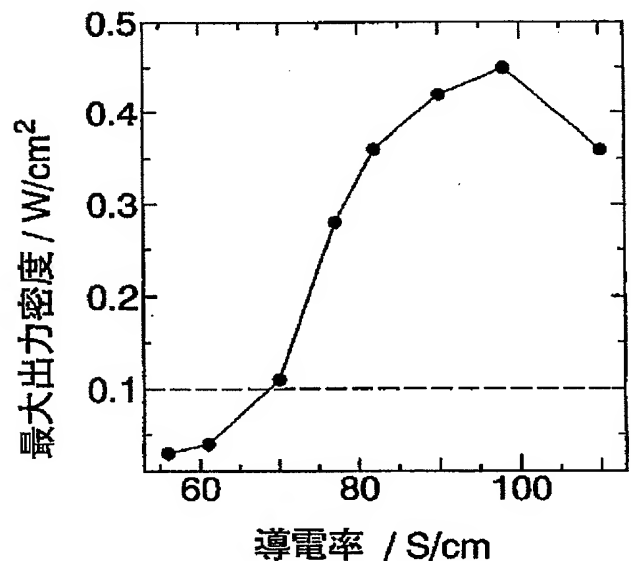


Fig. ガス透過係数と最大出力密度の関係

【図3】

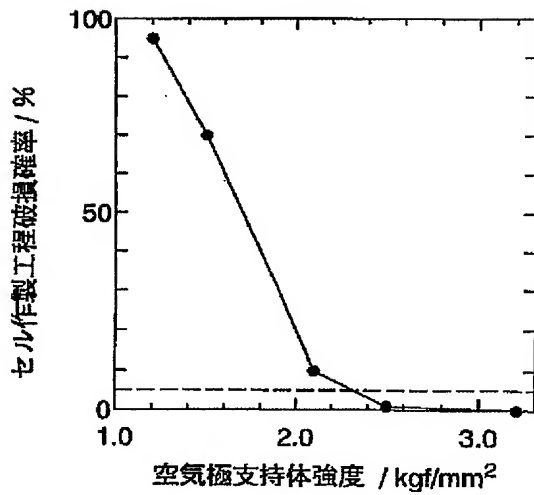
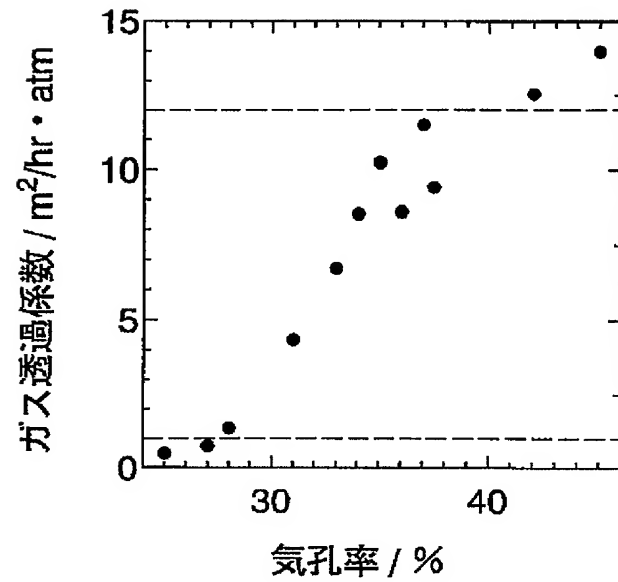
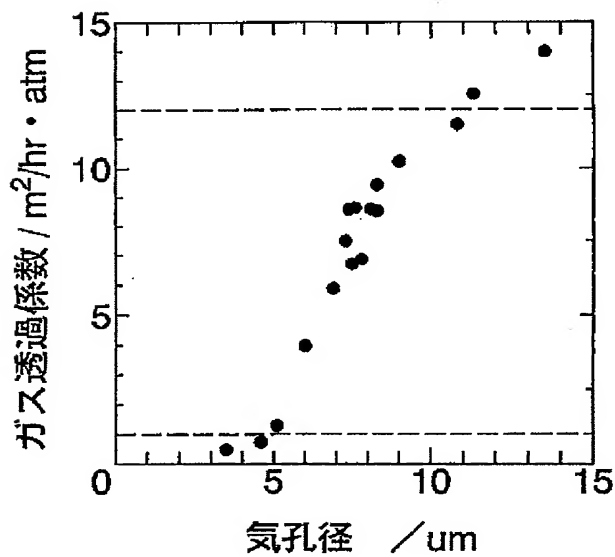


Fig. 支持体強度とセル作製工程破損確率の関係

【図4】



【図5】



【図6】

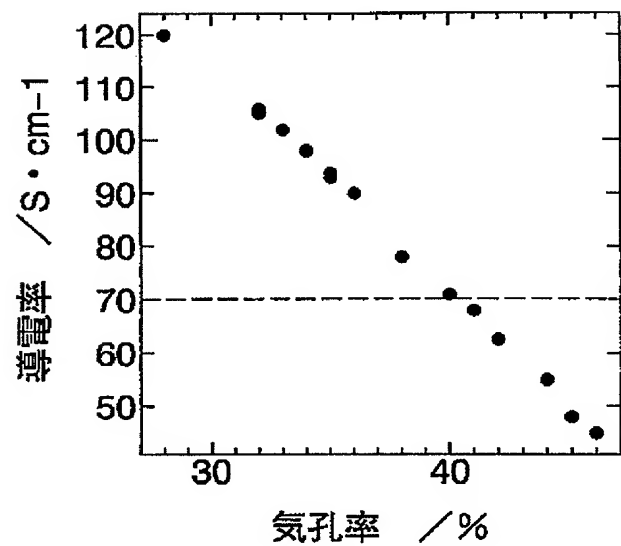
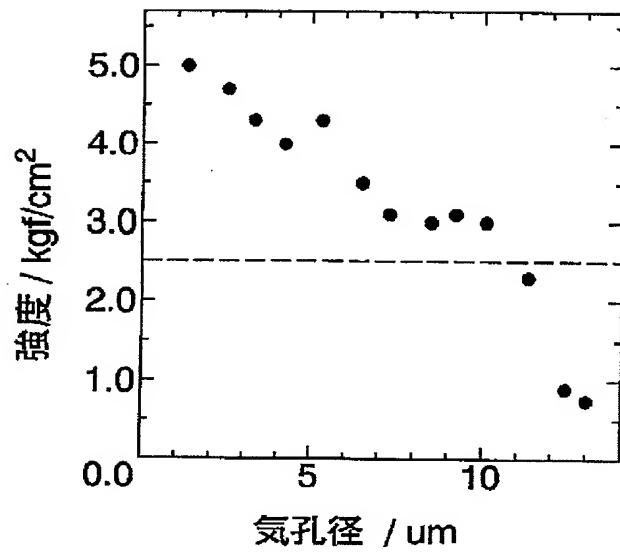
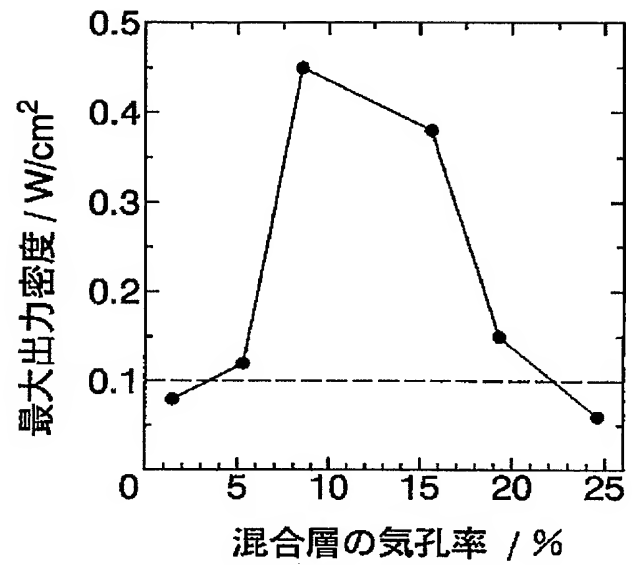


Fig. 気孔率と導電率の関係

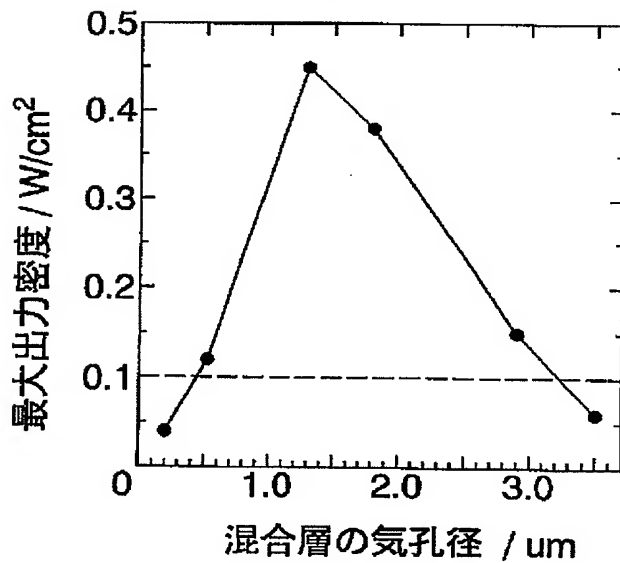
【図7】



【図8】



【図9】



【図10】

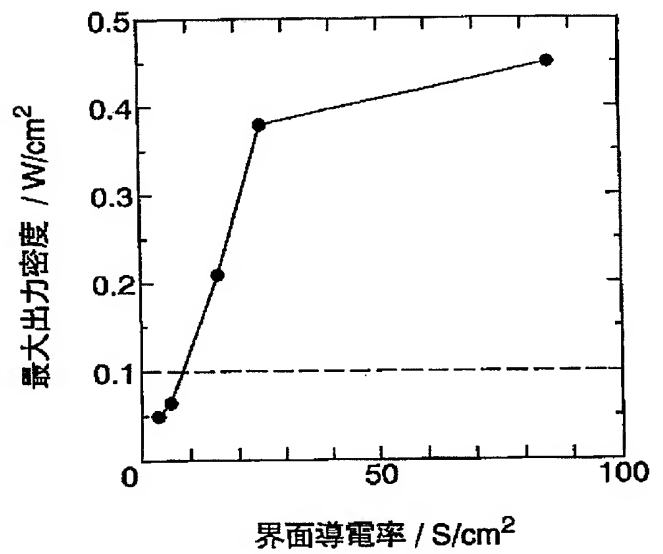
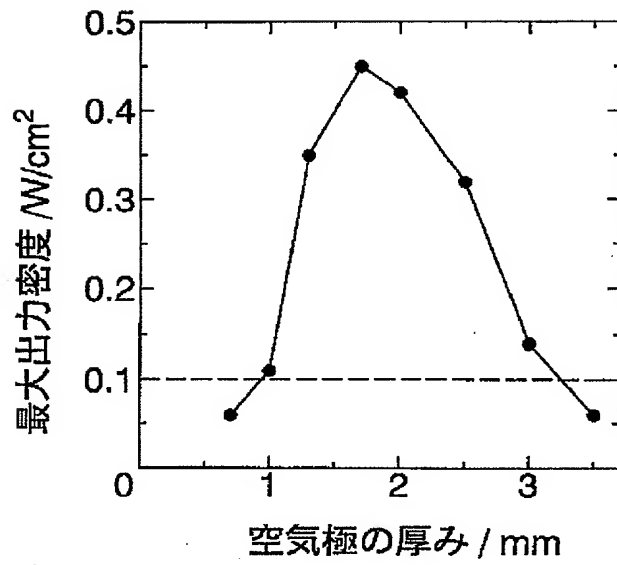


Fig. 界面導電率と最大出力密度の関係

【図11】



【図12】

